

61

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 07 c
C 01 b, 15/00
C 11 d

1
54
7-5

52

Deutsche Kl.:

12 o, 16
12 i, 15/00
23 e, 2

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1801 713

Aktenzeichen: P 18 01 713.5

Anmeldetag: 8. Oktober 1968

Offenlegungstag: 11. Juni 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Oxydations-, Bleich-, Wasch- und Waschlilmittel

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf-Holthausen

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Kühling, Dr. Dipl.-Chem. Dieter, 4019 Monheim

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

ORIGINAL INSPECTED

5.70 009 824/2030

27/110

DT 1801713

7
1801713
4 Düsseldorf, den 3. Okt. 1968
Henkelstr. 67

Neue
Patentanmeldung

D 3495

Oxydations-, Bleich-, Wasch- und Waschlösungsmittel

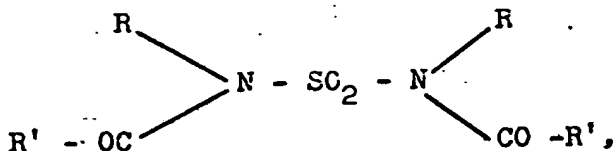
Wäßrige Lösungen von anorganischen Peroxyverbindungen, insbesondere von Wasserstoffperoxid oder Perboraten, werden seit langem als Oxydations- und Bleichmittel für die verschiedensten Materialien verwandt. Vor allen Dingen verwendet man die genannten wäßrigen Lösungen als Bleich- und Waschmittel für Textilien. Allerdings wird der Aktivsauerstoff erst bei Temperaturen oberhalb von 70° C und vorzugsweise im Bereich von 80 bis 100° C mit einer für Praxiszwecke ausreichenden Geschwindigkeit wirksam, so daß sich diese Oxydations-, Bleich und Waschflüssigkeiten nicht bei temperaturempfindlichen Materialien anwenden lassen. Allerdings benutzt man derartige anorganische Peroxyverbindungen und insbesondere Perborate enthaltende Waschlaugen vielfach auch zum Waschen von temperaturempfindlichen Textilien bei Temperaturen von beispielsweise 30 bis 50° C, d.h. man arbeitet unter Bedingungen, bei denen der in den Waschmitteln vorhandene Aktivsauerstoff nicht zur Wirkung kommt, sondern ungenutzt in den Waschlaugen verbleibt.

Die Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter organischer Substanzen als Aktivatoren für Perverbindungen, wodurch die für eine praktisch wirksame Oxydation und/oder Bleiche notwendige Mindesttemperatur gesenkt und/oder der Oxydationsvorgang beschleunigt wird.

Die Erfindung betrifft weiterhin Oxydations- und Bleichmittel, wobei hierunter sowohl die wäßrigen Behandlungsflüssigkeiten als auch die in flüssigem, pastenförmigem oder festem Zustand vorliegenden Konzentrate zu verstehen sind.

Ein praktisch besonders interessantes Anwendungsgebiet für derartige Oxydations- und Bleichmittel bzw. für deren wäßrige Lösungen ist die Bleiche und bleichende Wäsche von Textilien. Die Erfindung betrifft weiterhin auch die als Vor- oder Nachbehandlungsmittel für Textilien dienenden bleichenden Waschhilfsmittel oder die im Vor- bzw. Hauptwaschgang einzusetzenden bleichenden Waschmittel.

Erfindungsgemäß kommen als Aktivatoren für anorganische, Aktivsauerstoff abspaltende Perverbindungen N,N'-diacylierte N,N'-Dialkyl- bzw. -Diarylschwefelsäurediamide der allgemeinen Formel



in Betracht, in der R geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Arylreste, die gegebenenfalls halogensubstituiert sein können, und R' Alkylreste mit 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen darstellen.

Die N,N'-diacylierten N,N'-Dialkyl- bzw. -Diarylschwefelsäurediamide können nach bzw. analog der Vorschrift von R. Sowada, J. prakt. Chem. 26, (1964), 154 durch Acylierung der betreffenden Carbonsäureanhydride oder -chloride hergestellt werden. Die hierzu benötigten Schwefelsäurediamide erhält man nach literaturbekannten Verfahren (vgl. z.B. J. prakt. Chem. 20 (1963), 310; Ber. dtsh. chem. Ges. 43, (1910), 3295; J. chem. Soc. (London) 1960, 4366). Von den erfindungsgemäß als Aktivatoren für anorganische Perverbindungen brauchbaren Substanzen sind bereits einige bekannt, jedoch hat man bisher noch nicht an eine praktische Verwertung dieser Substanzen gedacht.

Die erfindungsgemäß als Aktivatoren für anorganische Perverbindungen zu verwendenden N,N'-diacylierten N,N'-Dialkyl- bzw. -Diarylschwefelsäurediamide sind mit Ausnahme des N,N'-Dipropyl-, N,N'-Dibutyl- und N,N'-Diphenyl-diacetylschwefelsäurediamids neue Stoffe, für die daher Stoffschutz beansprucht wird.

Unter den zu aktivierenden anorganischen Perverbindungen spielt das Wasserstoffperoxid in der Praxis die größte Rolle. Es kann als solches, aber auch in Form seiner meist festen Peroxohydrate oder Anlagerungsprodukte an anorganische und organische Verbindungen eingesetzt werden. Zu den letzteren gehören beispielsweise die Anlagerungsprodukte des Wasserstoffperoxids an Harnstoff oder Melamin; zu den Peroxohydraten gehören z.B. die Perborate, Perortho-, Perpyro-, Perpolyphosphate, Percarbonate und Persilikate. Die erfindungsgemäßen Aktivatoren können aber auch zusammen mit echten Persäuren, wie beispielsweise der Caro'schen Säure (Peroxomonoschwefelsäure H_2SO_5) oder der Peroxodischwefelsäure ($H_2S_2O_8$) -- deren Salzen verwendet werden.

Im allgemeinen vermag jedes Molekül Aktivator ein Aktivsauerstoffatom der jeweiligen Perverbindung zu aktivieren; für eine vollständige Aktivierung des eingesetzten Aktivsauerstoffes wären daher theoretisch Aktivator und Perverbindung in äquimolaren Mengen anzuwenden. In vielen Fällen der Praxis erreicht man aber auch schon mit wesentlich geringeren Mengen an Aktivator befriedigende Effekte, während man andererseits den Aktivator auch in verhältnismäßig großen Überschüssen anwenden kann;

im allgemeinen wird die angewandte Aktivatormenge bis 2 , vorzugsweise 0,5 bis 1 Mol pro Mol Aktivsauerstoffatom betragen.

Die Beschleunigung des Bleich- bzw. Oxydationsvorganges zeigt sich sowohl bei niederen, im Bereich von 20° bis 70° C und vorzugsweise von 30° bis 60° C liegenden Temperaturen, als auch beim Überschreiten dieser Temperaturgrenze, wobei man bis zu 95° C gehen kann. Der Fachmann hat je nach dem zu lösenden Problem die Möglichkeit, mit dem Einsatz der erfindungsgemäßen Aktivatoren entweder die Behandlungstemperatur zu senken und bzw. oder die Behandlungsdauer bei gleichbleibender Temperatur zu verkürzen. Schließlich kann man auch eine Tief- und eine Hochtemperaturbleiche in einem Arbeitsgang kombinieren. In derartigen Fällen kann es von Vorteil sein, den Aktivator in unterschüssigen Mengen einzusetzen; es wird dann bei niederen Temperaturen nur ein Teil des vorhandenen Aktivsauerstoffes aktiviert; der Rest steht für die Bleiche bei erhöhten Temperaturen zur Verfügung.

Die beim Arbeiten mit den erfindungsgemäßen Aktivatoren einzuhaltenden Bedingungen, wie beispielsweise Konzentration des Peroxids, Temperatur, pH-Wert und Dauer der Behandlung, richten sich im wesentlichen nach der zu

oxydierenden bzw. zu bleichenden Substanz und ggf. nach dem Trägermaterial, auf oder in dem sich die zu bleichende Substanz befindet. Die meist wäßrigen Oxydations- bzw. Bleichflüssigkeiten können 20 bis 500, vorzugsweise 50 bis 250 mg/l Aktivsauerstoff enthalten und einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 12, vorzugsweise 7 bis 11,5 und insbesondere 8 bis 10,5 aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Aktivatoren können überall da eingesetzt werden, wo man bisher Peroxyverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid oder Perborate, als Oxydations- bzw. Bleichmittel verwandt hat. Dies gilt z.B. für das Bleichen von Ölen, Fetten und Wachsen, in der kosmetischen Haar- und Hautbehandlung, bei der Desinfektion oder Sterilisation, bei der Passivierung von Aluminium- oder anderen Leichtmetalloberflächen und vor allem beim Bleichen von Faserstoffen aller Art.

Der gewünschte pH-Wert wird durch Zusatz von sauer, neutral oder alkalisch reagierenden Substanzen, evtl. von Puffergemischen eingestellt, vor allen Dingen von Zusätzen, die man auch bei einer entsprechenden, bisher üblichen Behandlung mitverwandt hat.

Hierzu gehören beispielsweise wasserlösliche oder wasserunlösliche Stabilisatoren für Perverbindungen, zur Erniedrigung der Oberflächenspannung der wäßrigen Oxydations- bzw. Bleichflüssigkeiten dienende anionische, nichtionische, kationische oder zwitterionische oberflächenaktive Substanzen, schwach sauer bis alkalisch reagierende Gerüstsubstanzen, wozu hier auch anorganische oder organische Komplexbildner für die Härtebildner des Wassers und für Schwermetallionen zu zählen sind, sowie anorganische oder organische Kolloidstoffe, insbesondere wasserlösliche organische Hochpolymere. Diese Aufzählung ist nicht als vollständig anzusehen; es können alle bei dem jeweiligen Verwendungszweck üblicherweise eingesetzten Substanzen mitverwendet werden. Eine nähere Aufzählung dieser Substanzen befindet sich weiter unten.

Die erfindungsgemäßen Oxydations- und Bleichmittel, die bevorzugt als Wasch- und Waschlösungsmittel hergestellt und vertrieben werden können, sind gekennzeichnet durch einen Gehalt einer Kombination aus anorganischen Perverbindungen, den erfindungsgemäß zu verwendenden Aktivatoren und ggf. Stabilisatoren für die Perverbindungen, wobei diese Kombination 10 bis 100 % des gesamten Mittels ausmacht und die Aktivatoren im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 3, vorzugsweise 0,25 bis 2 Mol pro g-Atom Aktivsauerstoff anwesend sind. Bei den übrigen 0 bis 90 % dieses Mittels kann es sich um die bereits oben angeführten und später ausführlicher aufgezählten Bestandteile derartiger Produkte handeln.

009824/2030

BAD ORIGINAL

Bei diesen festen und insbesondere pulverförmigen bis körnigen Oxydations- und Bleichmitteln beschränken sich die Vorteile der erfindungsgemäß zu verwendenden Aktivatoren nicht allein auf die Aktivierung der vorhandenen Perverbindungen. Insbesondere durch Zusatz von Aktivatoren mit Schmelzpunkte oberhalb 100°C , vorzugsweise oberhalb 120°C und insbesondere im Bereich von 130 bis 200°C liegen, bleiben die erfindungsgemäßen Oxydations- und Bleichmittel gut lagerbeständig, d.h. sie zeigen auch bei längerem Lagern einen nur sehr niedrigen Verlust an Aktivsauerstoff und gleichzeitig einen nur sehr geringen Rückgang der Sauerstoffaktivierung.

Die Erfindung betrifft schließlich auch die praktisch besonders interessanten bleichenden, die erfindungsgemäße Bleichkomponente enthaltenden Waschmittel, deren Zusammensetzung im allgemeinen Bereich der folgenden Rezeptur liegt:

- 5 - 40, vorzugsweise 12 - 30 Gewichtsprozent Tenside bzw. Kombinationen von Tensiden, bestehend aus
 - 0 - 100, vorzugsweise 25 - 65 Gewichtsprozent Tensiden vom Sulfonat - bzw. oder Sulfattyp mit bevorzugt 8 - 18 C-Atomen im hydrophoben Rest,
 - 0 - 100, vorzugsweise 5 - 40 Gewichtsprozent nichtionischen Tensiden,
 - 0 - 100, vorzugsweise 10 - 50 Gewichtsprozent Seife,
 - 0 - 6, vorzugsweise 0,5 - 3 Gewichtsprozent Schaumstabilisatoren,
 - 0 - 8, vorzugsweise 0,5 - 5 Gewichtsprozent Schauminhibitoren,
- 10 - 82 vorzugsweise 35 - 75 Gewichtsprozent Gerüstsubstanz, wobei

009824/2030

1801713

wenigstens ein Teil dieser Gerüstsubstanz alkalisch reagiert und wobei die Menge der alkalisch bis neutral reagierenden Gerüstsubstanzen vorzugsweise das 0,5- bis 7-fache und insbesondere das 1- bis 5-fache der gesamten Tensidkombination ausmacht,

10 - 50, vorzugsweise 15 - 35 Gewichtsprozent der erfindungsgemäßen Kombination aus Perverbindung, insbesondere Perborat, und Aktivator sowie ggf. Stabilisatoren für die Perverbindung, wobei jedoch die Menge dieser Kombination vorzugsweise so groß ist, daß der Aktivsauerstoffgehalt des gesamten Waschmittels 1 - 4, vorzugsweise 1,5 - 3,5 Gewichtsprozent beträgt.

0 - 15, vorzugsweise 2 - 12 Gewichtsprozent sonstige Waschmittelbestandteile, wie z.B. Schmutzträger, Aufheller, Enzyme, Parfum, Farbstoffe, Wasser.

Die festen Aktivatoren lassen sich als Pulver oder Granulate mit den übrigen Bestandteilen des Oxydations-, Bleich-, Wasch- oder Waschhilfsmittels vermischen. Hat man, wie in der Waschmittelindustrie allgemein üblich, durch Zerstäubungstrocknung oder nach anderen Verfahren ein Perverbindungen nicht enthaltendes Waschmittelpulver hergestellt, dann vermischt man dieses mit der Perverbindung und dem Aktivator, wobei das Pulver bei Zugabe des Aktivators vorzugsweise Raumtemperatur haben soll.

Die bei Raumtemperatur flüssigen, aber auch die festen Partikeln der in das Oxydations-, Bleich-, Wasch- bzw. Waschhilfsmittel

009824/2030

BAD ORIGINAL

einzuarbeitender Aktivatoren können auch mit wasserlöslichen oder wasserunlöslichen, vorzugsweise in Wasser quellbaren hochmolekularen organischen Substanzen eingekapselt bzw. umhüllt sein. Geeignete Kapsel- bzw. Hüllsubstanzen sind z.B. Gelatine, Methyl-, Oxäthyl-, oder Carboxymethylcellulose, Stärke und Stärkederivate. Weiter sind feste wasserlösliche Polyglykol-Äther, zu denen man auch verschiedene Typen fester nichtionischer Waschaktivsubstanzen zählen kann, wie beispielsweise die später beschriebenen Polyäthylenglykol-polypropylenglykol-mischäther, für diesen Zweck brauchbar.

Die erfindungsgemäßen Produkte lassen sich für die Bleiche und die bleichende Wäsche verschiedenster Fasern natürlichen oder synthetischen Ursprungs verwenden. Außer den meist bei Temperaturen von 70 bis 100° C zu behandelnden Textilien aus Baumwolle, Regeneratoellulosen oder Leinen lassen sich erfindungsgemäß auch die sogenannten "pflegeleichteten" Textilien waschen und bzw. oder bleichen, die aus hochveredelter Baumwolle oder aus synthetischen Chemiefasern, wie z.B. Polyamid-, Polyester-, Polyacrylnitril-, Polyurethan-, Polyvinylchlorid- oder Polyvinylidenchloridfasern bestehen oder diese zu wenigstens 30 % enthalten. Zu den als "pflegeleicht", gelegentlich auch als "bügelfrei" bezeichneten Textilien gehören auch solche aus Synthefaser-Baumwoll-Mischgeweben, die speziell ausgerüstet sein können.

Für die Bleiche bzw. Wäsche dieser pflegeleichteten Textilien kommen Temperaturen von 20 bis 70° C, vorzugsweise 30 bis 60° C in Frage. Der erfindungsgemäß auch bei diesen Temperaturen erzielbare hohe Weißgrad ist vor allen Dingen bei gleichzeitiger oder nachfolgender Behandlung der Textilien mit optischen Aufhellern vorteilhaft.

Von den anorganischen Perverbindungen haben vor allem die in wäßriger Lösung neutral bis alkalisch reagierenden Verbindungen, insbesondere die Perborate, praktisches Interesse.

Unter den verschiedenen Perboraten hat das Natriumperborat-tetrahydrat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) große praktische Bedeutung. An dessen Stelle können auch teilweise oder vollständig, d.h. bis zu der ungefähren Zusammensetzung $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ entwässerte Perborate verwandt werden. Schließlich sind auch Aktivsauerstoff enthaltende Borate $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ brauchbar, in denen das Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3$ kleiner ist als $0,5 : 1$ und vorzugsweise im Bereich von $0,4 - 0,15 : 1$ liegt und bei denen das Verhältnis $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Na}$ im Bereich von $0,5 - 4 : 1$ liegt. Diese Produkte sind in der deutschen Patentschrift 901 287 bzw. in der amerikanischen Patentschrift 2 491 789 beschrieben.

Das Perborat kann ganz oder teilweise durch andere anorganische Perverbindungen, insbesondere durch Peroxyhydrate, ersetzt werden, wie beispielsweise die Peroxyhydrate der Ortho-, Pyro- oder Polyphosphate sowie der Carbonate.

Die erfindungsgemäßen Oxydations-, Bleich- und Waschmittel können übliche wasserunlösliche oder wasserlösliche Stabilisatoren für Perverbindungen in Mengen bis zu 10, vorzugsweise von 0,5 bis 8 Gewichtsprozent enthalten.

009824/2030

Als wasserunlösliche Perstabilisatoren eignen sich die verschiedenen Magnesiumsilikate. Meist handelt es sich hierbei um Fällungsprodukte, die beim Vereinigen wässriger Lösungen von Alkalisilikaten mit Lösungen von Magnesiumsalzen entstehen. Das Verhältnis $MgO : SiO_2$ kann im Bereich von 4 : 1 bis 1 : 4, vorzugsweise von 2 : 1 bis 1 : 2 liegen. Vielfach benutzt man ein Produkt mit einem Verhältnis $MgO : SiO_2 = 1 : 1$. Diese Magnesiumsilikate können durch die entsprechenden Silikate anderer Erdalkalimetalle, des Cadmiums oder des Zinns, ersetzt werden. Auch wasserhaltige Oxide des Zinns sind als Stabilisatoren verwendbar. Diese Stabilisatoren sind meist in Mengen von 1 bis 8, vorzugsweise von 2 bis 7 % vom Gewicht des gesamten Präparates anwesend.

Die wasserunlöslichen Stabilisatoren können ganz oder teilweise durch wasserlösliche ersetzt werden. Als solche eignen sich die später noch zu besprechenden organischen Komplexbildner, deren Einsatzmenge je nach der Festigkeit der gebildeten Komplexe im Bereich von 0,25 bis 5, vorzugsweise von 0,5 bis 2,5 % vom Gewicht des gesamten Mittels liegen kann.

Öftmals kommt es darauf an, bei Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel einen bestimmten pH-Wert einzuhalten; daher setzt man diesen vielfach schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende Substanzen zu. Der pH-Wert einer 1%igen Lösung der Mittel wird meist im Bereich von 7 bis 12 liegen, wobei die Feinwaschmittel im allgemeinen neutral bis schwach alkalisch (pH-Wert 7 bis 9,5), und die Kochwaschmittel stärker alkalisch (pH-Wert 9,5 bis 12, vorzugsweise 10 bis 11,5) eingestellt sind.

Die in den erfindungsgemäßen Produkten ggf. vorhandenen anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tenside enthalten im Molekül wenigstens einen hydrophoben Rest von 8 bis 26, vorzugsweise 10 bis 20 und insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und eine anionische, nichtionische oder zwitterionische wasserlöslichmachende Gruppe. Der vorzugsweise gesättigte hydrophobe Rest ist meist aliphatischer oder alicyclischer Natur; er kann mit den wasserlöslichmachenden Gruppen direkt oder über Zwischenglieder verbunden sein. Als Zwischenglieder kommen z.B. Benzolringe, Carbonsäure-ester- oder Carbonamidgruppen, Äther- oder esterartig gebundene Reste mehrwertiger Alkohole, wie z.B. die des Äthylenglykols, des Propylenglykols, des Glycerins oder entsprechender Polyätherreste in Frage.

Der hydrophobe Rest ist vorzugsweise ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit etwa 10 bis 18 C-Atomen, wobei aber je nach der Natur des jeweiligen Tensids Abweichungen von diesem bevorzugten C-Zahlbereich möglich sind.

009824/2030 Als anionische Waschaktivsubstanzen sind Seifen brauchbar, die von natürlichen oder synthetischen Fettsäuren, ggf. auch von Harz- oder Naphthensäuren abstammen. Fett-, Harz- oder Naphthensäuren natürlichen Ursprungs sind vielfach mehr oder weniger ungesättigt. Sie werden vorzugsweise in teilweise oder vollständig hydriertem Zustand verarbeitet, so daß sie Jodzahlen von höchstens 30 und vorzugsweise von weniger als 10 aufweisen.

Von den synthetischen anionischen Tensiden besitzen besonders die Sulfonate und Sulfate praktische Bedeutung. Zu den Sulfonaten gehören beispielsweise die Alkylarylsulfonate, insbesondere die Alkylbenzolsulfonate, die man u.a. aus vorzugsweise geradkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 9 bis 15, vorzugsweise 10 bis 14 C-Atomen durch Chlorieren und Alkylieren von Benzol oder aus entsprechenden end- oder innenständigen Olefinen durch Alkylieren von Benzol und Sulfonieren der erhaltenen Alkylbenzole erhält. Weiterhin sind aliphatische Sulfonate von Interesse, wie sie z.B. aus vorzugsweise gesättigten, 8 bis 18 und vorzugsweise 12 bis 18 C-Atome im Molekül enthaltenden Kohlenwasserstoffen durch Sulfochlorierung mit Schwefeldioxid und Chlor oder Sulfoxydation mit Schwefeldioxid und Sauerstoff und Überführen der dabei erhaltenen Produkte in die Sulfonate zugänglich sind. Als aliphatische Sulfonate sind weiterhin Gemische aus Alkylsulfonaten, Hydroxyalkylsulfonaten und Hydroxyalkansulfonaten brauchbar, die man z.B. aus end- oder mittelständigen C_8 - C_{18} - und vorzugsweise C_{12} - C_{18} -Olefinen durch Sulfonieren mit Schwefeltrioxid und saure oder alkalische Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Bei den so hergestellten aliphatischen Sulfonaten befindet sich die Sulfonatgruppe vielfach an einem sekundären Kohlenstoffatom; man kann aber auch durch Umsetzen endständiger Olefine mit Bisulfit Sulfonate mit endständiger Sulfonatgruppe herstellen.

Zu den erfindungsgemäß zu verwendenden Sulfonaten gehören auch Salze, vorzugsweise Dialkalisalze von α -Sulfofettsäuren sowie Salze von Estern dieser Säuren mit ein- oder mehrwertigen, 1 bis 4 und vorzugsweise 1 bis 2 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

Weitere brauchbare Sulfonate sind die Fettsäureester der Oxäthansulfonsäure und der Dioxypropansulfonsäure, die Fettalkoholester von niederen, 1 bis 8 C-Atome enthaltenden aliphatischen oder aromatischen Sulfomono- und -dicarbonsäuren, die Alkylglyceryläthersulfonate sowie die Kondensationsprodukte von Fettsäuren bzw. Sulfonsäuren mit Aminoäthansulfonsäure.

Als Tenside vom Sulfattyp sind Fettalkoholsulfate zu nennen, insbesondere solche aus Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen oder aus Oleylalkohol hergestellte. Auch aus end- oder innenständigen C_8 - bis C_{18} -Olefinen lassen sich brauchbare Sulfonierungsprodukte vom Sulfattyp herstellen. Weiterhin gehören zu dieser Gruppe von Tensiden sulfatierte Fettsäurealkylolamide, sulfatierte Monoglyceride und Sulfatierungsprodukte von äthoxylierten und bzw. oder propoxylierten Fettalkoholen, Alkylphenolen mit 8 bis 15 C-Atomen im Alkylrest, Fettsäureamiden, Fettsäurealkylolamiden usw., wobei an ein Mol der genannten äthoxylierten und bzw. oder propoxylierten Verbindungen 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 8, insbesondere 2 bis 4 Mol Äthylen- und bzw. oder Propylenoxid angelagert sein können.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können auch kapillar-aktive synthetische Carboxylate enthalten, z.B. die Fettsäureester oder Fettalkoholäther von Hydroxycarbonsäuren sowie die Kondensationsprodukte von Fettsäuren oder Sulfonsäuren mit Aminocarbonsäuren, z.B. mit Glykokoll, Sarkosin oder mit Eiweißhydrolysaten.

Zu den nichtionischen Tensiden, hier der Einfachheit halber als "Nonionics" bezeichnet, gehören Produkte, die ihre Wasserlöslichkeit der Anwesenheit von Polyätherketten, Aminoxid-, Sulfoxid- oder Phosphinoxidgruppen, Alkylolamidgruppierungen sowie ganz allgemein einer Häufung von Hydroxylgruppen verdanken.

Von besonderem praktischen Interesse sind die durch Anlagerung von Äthylenoxid und/oder Glycid an Fettalkohole, Alkylphenole, Fettsäuren, Fettamine, Fettsäure- und Sulfonsäureamide erhältlichen Produkte, wobei diese Nonionics 4 - 100, vorzugsweise 6 - 40 und insbesondere 8 - 20 Ätherreste, vor allem Äthylenglykolätherreste pro Molekül enthalten können. Außerdem können in diesen Polyglykolätherresten bzw. an deren Ende Propylen- oder Butylenglykolätherreste vorhanden sein.

Weiterhin zählen zu den Nonionics die unter den Handelsnamen "Plurionics" , "Tetronics" bzw. "Ucon Fluid" bekannten, durch Anlagerung von Äthylenoxid wasserlöslich gemachten wasserunlöslichen Polypropylenglykole sowie Anlagerungsprodukte von Propylenoxid an Alkylendiamine oder niedere, 1 bis 8 und vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome enthaltende, aliphatische Alkohole.

Weitere brauchbare Nonionics sind Fettsäure- oder Sulfonsäurealkylolamide, die sich z.B. vom Mono- oder Dialkylolamin, vom Dioxypopylamin oder anderen Polyoxyalkylaminen, z.B. den Glycaminen ableiten. Sie lassen sich durch Amide aus höheren primären oder sekundären Alkylaminen und Polyhydroxycarbonsäuren ersetzen.

Aus der Gruppe der Aminoxide sind die von höheren tertiären, einen hydrophoben Alkylrest und zwei kürzere, bis zu je 4 C-Atome enthaltende Alkyl- und bzw. Alkylolreste aufweisenden Aminen abgeleiteten Nonionics von besonderem Interesse.

Zwitterionische Tenside enthalten wenigstens eine saure oder wenigstens eine basische hydrophile Gruppe im Molekül. Zu den sauren Gruppen gehören Carboxyl-, Sulfonsäure-, Schwefelsäurehalbester-, Phosphonsäure- und Phosphorsäureteilestergruppen. Als basische Gruppen kommen, primäre, sekundäre, tertiäre und quaternäre Ammoniumgruppen in Frage.

Carboxy-, Sulfat- und Sulfonatbetaine haben wegen ihrer guten Verträglichkeit mit anderen Tensiden besonderes praktisches Interesse. Geeignete Sulfobetaine erhält man beispielsweise durch Umsetzen von tertiären, wenigstens einen hydrophoben Alkylrest enthaltenden Aminen mit Sultonen, beispielsweise Propan- oder Butansulton. Entsprechende Carboxybetaine erhält man durch Umsetzen der genannten tertiären Amine mit Chloressigsäure, deren Salzen oder mit Chloressigsäureestern und Spalten der Esterbindung.

Das Schäumvermögen der verwendeten Tenside läßt sich durch Kombination geeigneter Tenside steigern oder verringern. Das Schäumvermögen läßt sich aber auch durch andere als tensidartige Zusätze verändern. Als Schaumstabilisatoren eignen sich bekanntlich die oben erwähnten Nonionics vom Alkylolamidtyp; außerdem sind für diesen Zweck Fettalkohole oder höhere endständige Diöle brauchbar.

Das Schäumvermögen synthetischer anionischer oder nichtionischer Tenside läßt sich durch Zusatz von Seifen verringern; bei gewissen Kombinationen aus synthetischen anionischen Tensiden, Nonionics und Seife wird das Schäumvermögen noch stärker herabgesetzt. Weiter zeichnen sich u.a. die Anlagerungsprodukte von Propylenoxid an die oben beschriebenen kapillaraktiven Polyäthylenglykoläther durch ein geringes Schäumvermögen aus, wobei sich durch Variieren der Zahl im Molekül vorhandener Äthylenglykol- und Propylenglykolreste Produkte mit den verschiedensten Trübungspunkten herstellen lassen. Diese Nonionics wirken bei Temperaturen oberhalb ihres Trübungspunktes auf andere Nonionics als Schauminhibitoren; sie lassen sich aber auch mit anderen Tensiden oder Gemischen verschiedener Tenside kombinieren.

BAD ORIGINAL

Gemische aus anionischen Tensiden, insbesondere solchen des Sulfonat- und/oder Sulfattypts, von nichtionischen Tensiden und von Seifen haben große praktische Bedeutung erlangt, wobei man die Schaumintensität derartiger Kombinationen durch die Wahl der Seifen variieren kann. Enthalten diese Seifen z.B. 12 bis 18 C-Atome im Fettsäurerest, so zeigen die Tensidgemische eine gewissen Schaumdämpfung, die jedoch oft nicht ausreicht, wenn die Waschmittel bei Temperaturen von 60 bis 100° C in Trommelwaschmaschinen verwendet werden sollen. In derartigen Fällen erreicht man eine kräftige Schaumdämpfung bei synthetischen anionischen, zwitterionischen und nichtionischen Tensiden durch Zusatz von Seifen aus Fettsäuregemischen mit 20 bis 30, vorzugsweise 20 bis 26 C-Atomen im Fettsäurerest.

Die Tenside können aber auch mit an sich bekannten Schauminhibitoren kombiniert werden, die keine Tenside darstellen. Hierzu gehören ggf. Chlor enthaltende N-alkylierte Aminotriazine, die man durch Umsetzen von einem Mol Cyanursäurechlorid mit 2 bis 3 Mol eines Mono- und/oder Dialkylamins mit 6 bis 20, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen im Alkylrest erhält. Auch Paraffine, Halogenparaffine, aliphatische C₈- bis C₂₀-Ketone lassen sich, vor allem in Kombination mit Seifen, als Schauminhibitoren verwenden.

Durch Wahl geeigneter Schauminhibitoren läßt sich erreichen, daß die schaumdrückende Wirkung erst bei Überschreiten einer bestimmten Temperatur einsetzt, so daß sich Waschmittel herstellen lassen, die im mittleren Temperaturbereich bis zu beispielsweise 65° C noch schäumen, jedoch bei Übergang zu höheren Temperaturen immer weniger Schaum entwickeln. Man kann sogar Schaumstabilisatoren und temperaturabhängige Schauminhibitoren miteinander kombinieren.

Zu den temperaturabhängigen Schauminhibitoren gehören die oben erwähnten N-alkylierten Aminotriazine, sowie Paraffine, Halogenparaffine, Ketone usw., deren schauminhibierende Wirkung oberhalb ihres Schmelzpunktes besonders stark wird. Aber auch die höheren, von Fettsäuren mit 20 bis 30 C-Atomen im Molekül abgeleiteten Seifen zeigen eine ähnliche Wirkung. Diese Seifen können in unterschiedlichen Mengen zugesetzt werden; ihr Anteil kann 5 bis 100 % des gesamten in der Tensidkomponente vorhandenen Seifenanteils ausmachen.

BAD ORIGINAL

Zu den in den erfindungsgemäßen Produkten vorhandenen Gerüstsubstanzen gehören schwach sauer, neutral und alkalisch reagierende anorganische oder organische Salze, insbesondere anorganische oder organische Komplexbildner.

Erfindungsgemäß brauchbare, schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende Salze sind beispielsweise die Bicarbonate, Carbonate oder Silikate der Alkalien, Mono-, Di- oder Trialkaliorthophosphate, Di- oder Tetraalkalipyrophosphate, als Komplexbildner bekannte Metaphosphate, Alkalisulfate sowie die Alkalisalze von organischen, nicht kapillaraktiven, 1 bis 8 C-Atome enthaltenden Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Sulfocarbonsäuren. Hierzu gehören beispielsweise wasserlösliche Salze der Benzol-, Toluol- oder Xylolsulfonsäure, wasserlösliche Salze der Sulfoessigsäure, Sulfobenzoesäure oder die Salze von Sulfodicarbonsäuren sowie die Salze der Essigsäure, Milchsäure, Zitronensäure und Weinsäure.

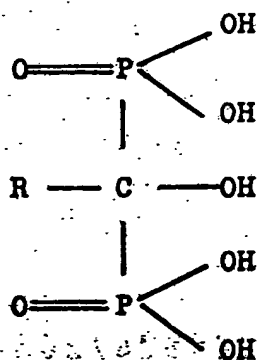
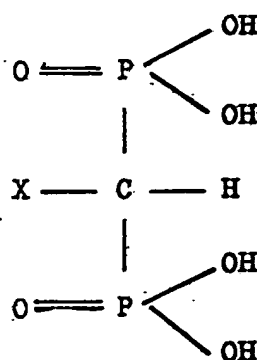
Weiter sind als Aufbaustoffe die wasserlöslichen Salze höhermolekularer Polycarbonsäuren brauchbar, insbesondere Polymerisate der Maleinsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Fumarsäure, Aconitsäure, Methylen-malonsäure und Zitraconsäure. Auch Mischpolymerisate dieser Säuren untereinander oder mit anderen polymerisierbaren Stoffen, wie z.B. mit Äthylen, Propylen, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure

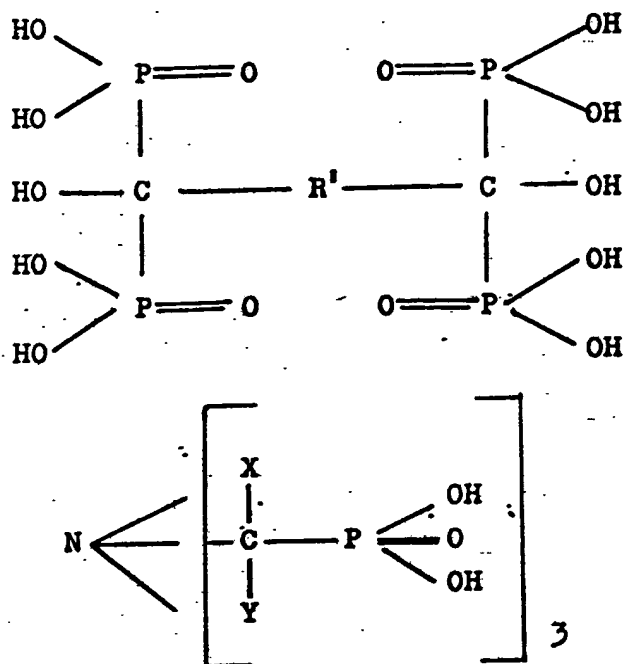
009824/2030

3-Butencarbonsäure, 3-Methyl-3-butencarbonsäure sowie mit Vinylmethyläther, Vinylacetat, Isobutylene, Acrylamid und Styrol sind brauchbar.

Als komplexbildende Gerüstsubstanzen eignen sich die schwach sauer reagierenden Metaphosphate sowie die alkalisch reagierenden Polyphosphate, insbesondere das Triphosphat. Sie können ganz oder teilweise durch organische Komplexbildner ersetzt werden.

Zu den organischen Komplexbildnern gehören beispielsweise Nitrilotriessigsäure, Äthylendiamintetraessigsäure, N-Hydroxyäthyl-äthylendiamintriaessigsäure, Polyalkylen-polyamin-N-polycarbonsäuren und andere bekannte organische Komplexbildner, wobei auch Kombinationen verschiedener Komplexbildner eingesetzt werden können. Zu den anderen bekannten Komplexbildnern gehören auch Di- und Polyphosphonsäuren folgender Konstitutionen:





worin R Alkyl- und R' Alkylreste mit 1 bis 8, vorzugsweise mit 1 bis 4 C-Atomen, und X und Y Wasserstoffatome oder Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen. Auch die Carboxy-methylenphosphonsäure ($\text{HOOC-CH}_2\text{-PO(OH)}_2$) ist erfindungsgemäß als Komplexbildner brauchbar. Alle diese Komplexbildner können als freie Säuren, bevorzugt aber als Alkalisalze vorhanden sein.

In den erfindungsgemäßen Präparaten können weiterhin Schmutzträger enthalten sein, die den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert halten und so das Vergrauen verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Äthercarbonsäuren oder Äthersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich Stärke und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, wie z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar.

Beispiele

Über die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden

Aktivatoren:

Beispiel H 1

N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-schwefelsäurediamid

a) N,N'-Dimethyl-schwefelsäurediamid

Zu einer Lösung von 150 g (4,83 Mol) Methylamin und 316 g (4 Mol) Pyridin in 1 l Petroläther läßt man bei -30°C langsam eine Lösung von 270 g (2 Mol) Sulfurylchlorid in 300 ml Petroläther zutropfen . Man rührt die Reaktionslösung noch 1 Stunde bei -30°C und dann 12 Stunden bei Raumtemperatur nach, destilliert den Petroläther bei Normaldruck ab und nimmt den Rückstand in ca. 200 ml verdünnter Salzsäure auf. Die saure Reaktionslösung wird mit Äther im Perforator extrahiert. Das nach dem Abdampfen des Äthers erhaltene rohe Schwefelsäurediamid wird zur Reinigung aus Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute: 81,6 g (41 % der Theorie) analysenreines N,N'-Dimethyl-schwefelsäurediamid vom Schmelzpunkt $78 - 80^{\circ}\text{C}$.

Analyse:

$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ber.: C = 19,36 %; H = 6,50 %; N = 22,57 %; S = 25,82 %
(MG:124,16) gef.: C = 19,29 %; H = 6,41 %; N = 23,42 %; S = 25,80 %

b) N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-schwefelsäurediamid

Die Darstellung des N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetylschwefelsäurediamid erfolgt in Analogie zur Vorschrift von R. Sowada (J. prakt. Chem. 26 (1964), 184). Hierzu werden 80 g (0,65 Mol) N,N'-Dimethyl-schwefelsäurediamid in ein Gemisch von 200 g (2 Mol) Acetanhydrid und 2 ml konz. Schwefelsäure unter Rühren bei 50° C langsam eingetragen. Man hält die klare Lösung noch 4 Stunden bei 50° C, verdünnt anschließend mit ca. 150 ml Wasser - dabei werden die ersten Anteile tropfenweise zugegeben, - und extrahiert die wäßrige Lösung mehrmals mit Tetrachlorkohlenstoff. Das über Natriumsulfat getrocknete Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand aus Äther umkristallisiert.

Ausbeute: 94,3 g (71 % der Theorie) N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-schwefelsäurediamid vom Schmelzpunkt 54 - 56° C.

Analyse

$C_6H_{12}N_2O_4S$ ber.: C = 34,55%; H = 5,30%; N = 13,43%; S = 15,40 %
(MG:208,25) gef.: C = 34,21%; H = 5,39%; N = 13,29%; S = 14,80 %

Weiterhin stehen das IR- und NMR-Spektrum mit der für das Diacetyl-Derivat geforderten Struktur in Einklang.

Beispiel H 2N,N'-Diäthyl-N,N'-diacetyl-schwefelsäurediamida) N,N'-Diäthyl-schwefelsäurediamid

Das N,N'-Diäthyl-Derivat wird in Analogie zum N,N'-Dimethyl-schwefelsäurediamid (Beispiel H 1a) hergestellt. Aus 138 g (3,1 Mol) Äthylamin und 186 g (1,4 Mol) Sulfurylchlorid erhält man nach dem Umkristallisieren aus Wasser 81,6 g (65 % der Theorie) N,N'-Diäthyl-schwefelsäurediamid vom Schmelzpunkt 68 - 70° C.

Analyse:

$C_4H_{12}N_2O_2$ ber.: C = 31,57 %; H = 7,95 %; N = 18,40%; S = 21,05 %
(MG: 152,22) gef.: C = 31,81 %; H = 7,89 %; N = 19,20%; S = 21,59 %

b) N,N'-Diäthyl-N,N'-diacetyl-schwefelsäurediamid

Aus 76 g (0,5 Mol) N,N'-Diäthyl-schwefelsäurediamid werden analog Beispiel H 1b mit 125 g (1,25 Mol) Essigsäureanhydrid und 2 ml konz. Schwefelsäure nach dem Umkristallisieren aus Äther 81,7 g (69 % der Theorie) N,N'-Diäthyl-N,N'-diacetylschwefelsäurediamid vom Schmelzpunkt 58 - 60° C erhalten.

Analyse, IR- und NMR-Spektren stimmen mit den für das N,N'-Diäthyl-N,N'-diacetylschwefelsäurediamid geforderten Daten überein.

Analyse:

$C_8H_{16}N_2O_4S$ ber.: C = 40,60 %; H = 6,82 %; N = 11,84 %; S = 13,55 %
(MG: 236,29) gef.: C = 40,74 %; H = 6,32 %; N = 11,72 %; S = 14,04 %

Beispiel H 3

N,N'-Diäthyl-N,N'-dipropionyl-schwefelsäurediamid

Die Darstellung von N,N'-Diäthyl-N,N'-dipropionyl-schwefelsäurediamid erfolgt analog Beispiel H1b. Aus 5 g (0,033 Mol) N,N'-Diäthyl-schwefelsäurediamid erhält man durch Umsetzung mit Propionsäureanhydrid und einmaliges Umkristallisieren des anfallenden Rohprodukts aus Isopropanol 6,3 g (73 % der Theorie) analysenreines N,N'-Diäthyl-N,N'-dipropionyl-schwefelsäurediamid vom Schmelzpunkt 95 - 97°C.

Analyse:

$C_{10}H_{20}N_2O_4S$ ber.: C = 45,44 %; H = 7,63 %; N = 10,60 %; S = 12,13 %
(MG: 264,35) gef.: C = 45,71 %; H = 7,37 %; N = 10,43 %; S = 12,18 %

Beispiel H 4

N,N'-Di-(p-chlorphenyl)-N,N'-diacetyl-schwefelsäurediamid

Das N,N'-Di-(p-chlorphenyl)-Derivat läßt sich analog Beispiel H1b darstellen. Aus 67,0 g (0,21 Mol) N,N'-Di-(p-chlorphenyl)-schwefelsäurediamid und 500 ml Acetanhydrid/ 2 ml konz. Schwefelsäure erhält man nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril 41,0 g (48 % der Theorie) N,N'-Di-(p-chlorphenyl)-N,N'-diacetyl-schwefelsäurediamid vom Schmelzpunkt 200 - 201°C.

Analyse:

$C_{16}H_{14}Cl_2N_2O_4S$ ber.: C 47,87 %; H = 3,49 %; N = 6,92 %; S = 7,98 %;
Cl = 17,72 %

(MG: 401,27) gef.: C 47,90 %; H = 3,41 %; N = 7,01 %; S = 7,42 %;
Cl = 17,47 %

009824/2030

- 33 -

Beispiele

über die erfindungsgemäße Verwendung der beschriebenen Produkte als Aktivatoren für anorganische Perverbindungen.

Beispiele V 1 - V 6

Die Brauchbarkeit der erfindungsgemäß verwendeten Aktivatoren wurde durch folgende Versuch demonstriert:

Lösungen, die 0,615 g $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (4 mMol) und 2,5 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ pro Liter enthielten, wurden nach Zusatz von 4 mMol Aktivator auf 45° C bzw. 60° C erwärmt und während des ganzen Versuches unter Rühren auf der angegebenen Temperatur gehalten. In bestimmten Zeitabständen wurden 100 ml abpipettiert, sofort auf ein Gemisch von 250 g Eis und 15 ml Eisessig gegeben und anschließend nach Zugabe von ca. 0,35 g Kaliumjodid mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung und Stärke als Indikator titriert.

Unter den angegebenen Bedingungen verbraucht man bei einer 100 %igen Aktivierung der eingesetzten Peroxoverbindungen 8,0 ml Thiosulfatlösung. In den Tabellen ist sowohl der Thiosulfatverbrauch als auch die prozentuale Menge der aktivierten Peroxoverbindung angegeben.

Tabelle V1 N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetylschwefelsäurediamid

| Probenahme nach x Minuten | Erzielte Aktivierung | | | |
|---------------------------------|---|------------------|---|------------------|
| | bei 45°C | | bei 60°C | |
| | ml 0,1 n Na ₂ S ₂ O ₃ | % O aktiviert | ml 0,1 n Na ₂ S ₂ O ₃ | % O aktiviert |
| X = 1 | 7,15 | 89,5 | 7,13 | 89,1 |
| 5 | 7,52 | 94,0 | 6,28 | 78,5 |
| 10 | 7,22 | 90,4 | 5,35 | 67,0 |
| 15 | 7,12 | 89,2 | 4,53 | 56,6 |
| 30 | 6,43 | 80,4 | 2,96 | 37,0 |
| 45 | 5,77 | 72,2 | 1,79 | 22,4 |
| 60 | 5,45 | 68,2 | 1,04 | 13,0 |

Tabelle V2 N,N'-Diäthyl-N,N'-diacetyl-schwefelsäurediamid

| Probenahme nach x Minuten | bei 45°C | | bei 60°C | |
|---------------------------------|---|------------------|---|------------------|
| | ml 0,1 n Na ₂ S ₂ O ₃ | % O aktiviert | ml 0,1 n Na ₂ S ₂ O ₃ | % O aktiviert |
| | | | | |
| x = 1 | 4,74 | 59,3 | 4,32 | 54,0 |
| 5 | 6,08 | 76,0 | 5,53 | 69,2 |
| 10 | 6,22 | 77,5 | 4,73 | 59,2 |
| 15 | 6,13 | 76,6 | 4,02 | 50,3 |
| 30 | 5,57 | 70,0 | 2,73 | 29,6 |
| 45 | 4,96 | 62,0 | 1,18 | 14,7 |
| 60 | 4,38 | 54,7 | 0,59 | 7,4 |

Tabelle V.3 N,N'-Dipropyl-N,N'-diacetyl-schwefelsäurediamid

| Probenahme nach x Minuten | Erzielte Aktivierung | | | |
|---------------------------------|---|-----------|---|-----------|
| | bei 45°C | | bei 60°C | |
| | ml | % O | ml | % O |
| | 0,1 n Na ₂ S ₂ O ₃ | aktiviert | 0,1 n Na ₂ S ₂ O ₃ | aktiviert |
| x = 1 | 3,15 | 39,4 | 2,89 | 36,2 |
| 5 | 6,60 | 82,5 | 6,57 | 82,2 |
| 10 | 7,24 | 90,4 | 5,92 | 74,2 |
| 15 | 6,97 | 87,2 | 4,84 | 60,5 |
| 30 | 6,28 | 78,5 | 2,03 | 25,4 |
| 45 | 5,22 | 65,3 | 0,86 | 10,8 |
| 60 | 4,20 | 52,5 | 0,42 | 5,2 |

Tabelle V.4 N,N'-Dibutyl-N,N'-diacetyl-schwefelsäurediamid

| Probenahme nach x Minuten | Erzielte Aktivierung | | | |
|---------------------------------|---|-----------|---|-----------|
| | bei 45°C | | bei 60°C | |
| | ml | % O | ml | % O |
| | 0,1 n Na ₂ S ₂ O ₃ | aktiviert | 0,1 n Na ₂ S ₂ O ₃ | aktiviert |
| x = 1 | 0,28 | 3,5 | 0,64 | 8,0 |
| 5 | 1,28 | 16,0 | 2,99 | 37,5 |
| 10 | 2,91 | 36,4 | 3,55 | 44,4 |
| 15 | 3,66 | 45,8 | 2,91 | 36,4 |
| 30 | 3,67 | 45,8 | 2,10 | 26,3 |
| 45 | 3,03 | 37,8 | 1,14 | 14,3 |
| 60 | 2,23 | 27,9 | 0,66 | 8,3 |

Tabelle V 5 N,N'-Diphenyl-N,N'-diacetyl-schwefelsäurediamid

| Probenahme nach x Minuten | Erzielte Aktivierung | | | |
|---------------------------------|---|------------------|---|------------------|
| | bei 45°C | | bei 60°C | |
| | ml 0,1 n Na ₂ S ₂ O ₃ | % O aktiviert | ml 0,1 n Na ₂ S ₂ O ₃ | % O aktiviert |
| X = 1 | 0,34 | 4,3 | 0,48 | 6,0 |
| 5 | 1,10 | 13,8 | 1,04 | 13,0 |
| 10 | 1,91 | 23,9 | 2,16 | 27,1 |
| 15 | 2,50 | 31,3 | 2,80 | 35,1 |
| 30 | 3,80 | 47,5 | 3,27 | 41,0 |
| 45 | 4,41 | 55,2 | 3,03 | 37,9 |
| 60 | 4,99 | 62,4 | 2,60 | 32,5 |

Tabelle V 6 N,N'-Diäthyl-N,N'-dipropionyl-schwefelsäurediamid

| Probenahme nach x Minuten | Erzielte Aktivierung | | | |
|---------------------------------|---|------------------|---|------------------|
| | bei 45°C | | bei 60°C | |
| | ml 0,1 n Na ₂ S ₂ O ₃ | % O aktiviert | ml 0,1 n Na ₂ S ₂ O ₃ | % O aktiviert |
| X = 1 | 0,41 | 5,1 | 0,53 | 6,6 |
| 5 | 2,92 | 36,5 | 2,62 | 32,8 |
| 10 | 5,10 | 63,8 | 4,10 | 51,2 |
| 15 | 6,01 | 75,1 | 4,77 | 59,6 |
| 30 | 6,26 | 78,4 | 3,47 | 43,4 |
| 45 | 6,08 | 76,0 | 2,43 | 30,4 |
| 60 | 5,71 | 71,4 | 1,56 | 19,5 |

Wie aus den Tabellen ersichtlich, zeigen die untersuchten Substanzen eine gute Aktivierung des Perborates, sowohl bei Anwendungstemperaturen von 45° als auch bei 60° C, die über einen praxisnahen Zeitraum von 60 Minuten wirksam bleibt. Zwar weisen die verschiedenen Aktivatoren einen etwas von einander abweichenden Aktivierungsverlauf auf, jedoch wird gerade dadurch dem Fachmann die Möglichkeit gegeben, einen solchen Aktivator auszuwählen, dessen Wirkung dem jeweiligen Bleich- oder Oxydationsprozess optimal angepasst ist.

Beispiel V 7

Zum Bleichen von Haaren, zum Färben von Haaren mit Hilfe von Oxydationsfarbstoffen und zur oxydativen Nachbehandlung von Haaren nach Verformung unter Einwirkung von reduzierenden Thioverbindungen (Kaltwell-Verfahren) verwendet man üblicherweise wäßrige, 10 bis 200 g/l H_2O_2 enthaltende Lösungen.

Führt man diese Behandlung nach Zusatz von 20 bis 500 g/l eines der erfindungsgemäßen Aktivatoren, insbesondere eines der Aktivatoren nach Beispiel V 1 - V 6 durch, so ist eine erhebliche Verstärkung der Oxydationswirkung des H_2O_2 zu beobachten, so daß man, falls erwünscht, auch bei geringeren H_2O_2 -Konzentrationen arbeiten kann.

Beispiele

über erfindungsgemäße Wasch- und Waschlilmittel

In die Wasch- bzw. Waschlilmittel nach den Beispielen W 1 bis W 5 wurden zahlreiche N,N'-diacylierte N,N'-Dialkyl- und Diarylschwefelsäurediamide als Aktivatoren eingearbeitet; die erhaltenen Mittel hatten je nach der Aktivierungscharakteristik des Aktivators etwas voneinander abweichende anwendungstechnische Eigenschaften. Alle Mittel zeigten unmittelbar nach Beginn des Versuches einen Aktivierungsanstieg, der bei 45° und 60° C über längere Zeit andauerte, ohne im praktisch in Betracht kommenden Bereich von 60 Minuten unwirksam zu werden.

Dieser graduelle Unterschied im Verhalten der Aktivatoren im zeitlichen Ablauf der Aktivierung gibt dem Fachmann die Möglichkeit, durch Auswahl geeigneter Aktivatoren Wasch- und Waschlilmittel herzustellen, deren Wirkung dem jeweiligen Wasch- und Bleichprozess optimal angepaßt ist.

Beispiel W 1

Ein Gemisch aus

50 % feinkörnigem Perborat

50 % Aktivator

eignet sich als Nachspülmittel für gewaschene Wäsche. Es empfiehlt sich, 5 % des Perborates durch $MgSiO_3$ zu ersetzen.

Beispiel W 2

Ein Nachspülmittel für gewaschene Wäsche, das gleichzeitig Faserinkrustierungen, insbesondere kalkhaltige Faserinkrustierungen, löst, hat folgende Zusammensetzung:

30 % Perborat

20 % Hydroxyäthandiphosphonat

15 % Na_2SO_4

35 % Aktivator

Auch hier kann man 5 % $MgSiO_3$ einarbeiten und den Na_2SO_4 -Gehalt entsprechend verringern.

Beispiel W 3

Ein bleichendes Waschhilfsmittel, das in der gewerblichen Wäscherei, ggf. zusammen mit Waschaktivsubstanzen und bzw. oder Komplexbildnern, insbesondere zusammen mit Tripolyphosphat im Vor- bzw. Hauptwaschgang eingesetzt werden kann, wird in folgender Weise hergestellt:

009824/2030

BAD ORIGINAL

Ein Gemisch aus 30 Gewichtsteilen Perborat, 25 Gewichtsteilen Tripolyphosphat und 5 Gewichtsteilen $MgSiO_3$ wird auf einem Granulierteller unter Bewegen mit 10 Gewichtsteilen feinerstäubtem Wasser besprüht. Während des Aufsprühens des Wassers und danach wird solange kalte Luft über das sich bewegende Material geleitet, bis die bei der Aufnahme des Wassers frei werdende Hydratationswärme abgeführt ist. Danach werden 30 Gewichtsteile Aktivator untergemischt.

Beispiel W 4

Auf einem Granulierteller wird ein Gemisch aus 15 Gewichtsteilen Perborat, 60 Gewichtsteilen eines voluminösen Tripolyphosphates mit einem Schüttgewicht von 500 g/l, 5 Gewichtsteilen eines proteolytischen Enzyms und 10 Gewichtsteilen Aktivator mit 10 Gewichtsteilen eines feinerstäubten flüssigen Anlagerungsproduktes von 10 Mol Äthylenoxid an ein Mol Oleylalkohol besprüht. Diese flüssige nichtionische Waschaktivsubstanz bewirkt ein Agglomerieren der Partikel unter Binden des Enzyms; allerdings nimmt das voluminöse Tripolyphosphat so viel der nichtionischen Waschaktivsubstanz auf, daß das Produkt äußerlich stets trocken erscheint.

Beispiel W 5

Durch Zerstäubungstrocknen und anschließendes Zumischen eines mechanischen Gemenges von 66,0 % Natriumperborat und 34 % Aktivator wird ein Kochwaschmittel folgender

Zusammensetzung hergestellt: (Mengen in Gewichtsprozent)

- 12 % Alkylbenzolsulfonat)
4 % Seife) wie in Beispiel W 6
- 3 % C₁₂₋₁₈-Fettalkohol + 10 AO
- 38 % Na₅P₃O₁₀
- 1 % Äthylendiamin-tetraacetat
- 1,5 % CMC
- 18 % Perborat
- 9 % Aktivator
- 0,2 % optischer Aufheller
- Rest Natriumsulfat und Wasser

Das in diesem Waschmittel vorhandene Äthylendiamin-tetraacetat dient zum Stabilisieren des Perborates gegen katalytische Zersetzung durch Schwermetallspuren, die in die Waschlauge gelangen könnten.

Beispiel W 6

Ein aus dem Zerstäubungsturm entnommenes Waschmittel wurde nach dem Abkühlen in fünf Portionen geteilt. Während die fünfte Portion nur einen Zusatz von Perborat und Natriumsulfat erhielt, wurden vier dieser Portionen durch Zusatz von Aktivator, Perborat und einer entsprechend der Aktivatormenge verringerten Menge Natriumsulfat in aktivatorhaltige bleichende Waschmittel verwandelt. Diese fünf Waschmittel hatten die folgende Zusammensetzung:

BAD ORIGINAL

009824/2030

| | | |
|--|---------|-----------------|
| Alkylbenzolsulfonat | 4,9 | Gewichtsprozent |
| Nonylphenol + 9 KO | 2,3 | Gewichtsprozent |
| Seife (Ges. C ₁₆₋₂₂ -Fettsäure) | 6,0 | Gewichtsprozent |
| Na ₂ P ₃ O ₁₀ | 35,7 | Gewichtsprozent |
| Na ₂ O. 3 SiO ₂ | 5,3 | Gewichtsprozent |
| NaSiO ₃ | 1,3 | Gewichtsprozent |
| CMC | 1,2 | Gewichtsprozent |
| Perborat | 15,4 | Gewichtsprozent |
| Aktivator | 0 -25,3 | Gewichtsprozent |
| Natriumsulfat, Aufheller. | | |
| Wasser | Rest | |

Als Alkylbenzolsulfonat wurde ein technisches geradkettiges Alkylbenzolsulfonat benutzt, dessen Alkylkette im Durchschnitt 12 C-Atome enthielt; Alkylbenzolsulfonat und Seife lagen als Natriumsalze vor.

Es wurden folgende Aktivatoren eingesetzt:

- (I) N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-schwefelsäurediamid
- (II) N,N'-Dipropyl-N,N'-diacetyl-schwefelsäurediamid
- (III) N,N'-Dibutyl-N,N'-diacetyl-schwefelsäurediamid
- (IV) N,N'-Diäthyl-N,N'-diacetyl-schwefelsäurediamid

Mit den fünf Waschmitteln der vorstehend angegebenen Rezeptur wurde eine Serie von Bleichversuchen durchgeführt, wobei die vier aktivatorhaltigen Waschmittel noch durch verschiedene Mengen des jeweils eingesetzten Aktivators unterteilt und dabei so variiert wurden, daß das Mol-Verhältnis Aktivator : Perborat von 0,25 bis 1,5 reichte. Die Perboratkonzentration betrug konstant 5 mmol/l.

009824/2030

BAD ORIGINAL

Unter Verwendung dieser Waschmittel wurden Testläppchen aus Rohnessel, sowie solche mit Tee- und Waldbeerenansammlungen auf Baumwolle bei einer Waschmittelkonzentration von 5 g/l und einem Flottenverhältnis von 1 : 10 in Wasser von 16° dH 15 Minuten lang bei 45° C gewaschen. Das aktivatorfreie Waschmittel diente als Vergleichsprodukt; mit diesem Vergleichswaschmittel wurde auch bei 90° C gewaschen.

Die Aufhellungen wurden mit einem Remissionsfotometer bei 460 mμ und 620 mμ gemessen und die an sämtlichen Testläppchen erhaltenen Werte gemittelt. Daraus ergaben sich folgende Remissionen:

Tabelle I N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-schwefelsäurediamid

| Aktivator-konz. (mmol/l) | Verhältnis Aktivator Perborat | Erzielte Bleichwirkung (Remission %) | Relative Weißgrad- steigerung % ¹⁾ |
|-----------------------------|-------------------------------------|--|---|
| 0 ²⁾ | - | 66,4 | 0 |
| 1,25 | 0,25 | 70,5 | 36,3 |
| 2,50 | 0,50 | 74,0 | 67,2 |
| 3,75 | 0,75 | - | - |
| 5,00 | 1,00 | 75,2 | 78,0 |
| 7,50 | 1,50 | 76,3 | 87,6 |
| 0 ³⁾ | - | 77,7 | 100 |

Tabelle II N,N'-Dipropyl-N,N'-diacetyl-schwefelsäurediamid

| Aktivator-konz. (mmol/l) | Verhältnis Aktivator Perborat | Erzielte Bleichwirkung (%Remission) | Relative Weißgrad- steigerung % ¹⁾ |
|-----------------------------|-------------------------------------|---|---|
| 0 ²⁾ | - | 65,3 | 0 |
| 1,25 | 0,25 | 69,4 | 36,3 |
| 2,50 | 0,50 | 69,8 | 39,8 |
| 3,75 | 0,75 | 71,9 | 58,4 |
| 5,00 | 1,00 | 73,4 | 71,7 |
| 7,50 | 1,50 | 73,6 | 73,5 |
| 0 ³⁾ | - | 76,6 | 100 |

N,N'-Dibutyl-N,N'-diacetyl-schwefelsäurediamid

| Aktivator konz. (mmol/l) | Verhältnis- Aktivator Perborat | Erzielte Bleichwir- kung (Remission %) | Relative Weißgrad- steigerung % ¹⁾ |
|--------------------------------|--------------------------------------|---|---|
| 2) | | | |
| 0 | - | 65,3 | 0 |
| 1,25 | 0,25 | 68,4 | 31,0 |
| 2,50 | 0,50 | 68,9 | 31,8 |
| 3,75 | 0,75 | 70,3 | 44,2 |
| 5,00 | 1,00 | 72,2 | 61,1 |
| 7,50 | 1,50 | 71,0 | 50,5 |
| 10,0 | - | 76,6 | 100 |

$$1) \text{ Relative Weißgradsteigerung} = \frac{R_{45^\circ} \text{ mit} - R_{45^\circ} \text{ ohne}}{R_{90^\circ} \text{ ohne} - R_{45^\circ} \text{ ohne}} \cdot 100 \%;$$

$$2) R_{45^\circ} \text{ ohne} = \text{Remission bei } 45^\circ \text{ C ohne Aktivator}$$

$$3) R_{90^\circ} \text{ ohne} = \text{Remission bei } 90^\circ \text{ C ohne Aktivator}$$

R = Remission

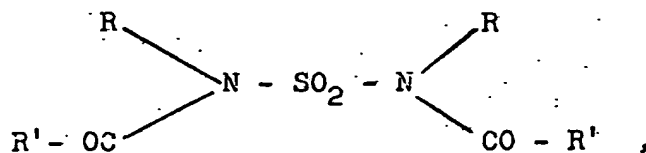
BAD ORIGINAL

Beim Einsatz von N,N'-Diäthyl-N,N'-diacetylschwefelsäurediamid als Aktivator wurde nur ein Verhältnis von Aktivator : Perborat wie 1 : 1 untersucht. Dabei wurde eine Bleichwirkung (% Remission) von 74,3 erreicht, was einer Weißgradsteigerung von 61 % entspricht.

Ließ man die Produkte nach den Beispielen W 1, W 3, W 5 und W 6 auf Küschestücke einwirken, die durch pathogene Keime oder Mikroorganismen infiziert waren, zeigte sich auch schon bei Temperaturen im Bereich von 45 bis 60° C eine durch den Aktivatorzusatz bewirkte Abtötung dieser Mikroorganismen

P A T E N T A N S P R Ü C H E

- 1) Verwendung von N,N'-diacylierten N,N'-Dialkyl- bzw. -Diarylschwefelsäurediamiden der allgemeinen Formel



in der R geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Arylreste, die gegebenenfalls halogensubstituiert sein können, und R' Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen darstellen, als Aktivatoren für anorganische, Aktivsauerstoff abspaltende Perverbindungen.

- 2) Verwendung von N,N'-Dipropyl-N,N'-diacetylschwefelsäurediamid, N,N'-Dibutyl-N,N'-diacetylschwefelsäurediamid, N,N'-Diphenyl-N,N'-diacetylschwefelsäurediamid, N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetylschwefelsäurediamid, N,N'-Diäthyl-N,N'-diacetylschwefelsäurediamid, N,N'-Diäthyl-N,N'-dipropionylschwefelsäurediamid und N,N'-Di-(p-chlorphenyl)-N,N'-diacetylschwefelsäurediamid als Aktivatoren für anorganische, Aktivsauerstoff abspaltende Perverbindungen.

- 3) Verwendung von N,N'-diacylierten N,N'-Dialkyl- bzw. -Diarylschwefelsäurediamiden als Aktivatoren für anorganische, Aktivsauerstoff abspaltende Perverbindungen nach Anspruch 1 und 2 in einer Menge von 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,5 bis 1 Mol Aktivator pro g Atom Aktivsauerstoff.

- 4) Verwendung von N,N'-diacylierten N,N'-Dialkyl- bzw. -Diaryl-schwefelsäurediamiden als Aktivatoren für anorganische, Aktiv-sauerstoff abspaltende Perverbindungen nach Anspruch 1 und 2 in Oxydations- und Bleichflüssigkeiten, die 20 bis 500, vorzugsweise 50 bis 250 mg/l Aktivsauerstoff enthalten.
- 5) Verwendung von N,N'-diacylierten N,N'-Dialkyl- bzw. -Diaryl-schwefelsäurediamiden als Aktivatoren für anorganische, Aktiv-sauerstoff abspaltende Perverbindungen nach Anspruch 1 und 2 in wäßrigen Lösungen mit einem pH-Wert von 2 bis 12, vorzugsweise von 7 bis 11,5 und insbesondere von 8 bis 10,5.
- 6) Verwendung von N,N'-diacylierten N,N'-Dialkyl- bzw. Diaryl-schwefelsäurediamiden als Aktivatoren für anorganische, Aktiv-sauerstoff abspaltende Perverbindungen nach Anspruch 1 und 2 bei der oxydierenden Haarbehandlung.
- 7) Verwendung von N,N'-diacylierten N,N'-Dialkyl- bzw. -Diaryl-schwefelsäurediamiden als Aktivatoren für anorganische, Aktiv-sauerstoff abspaltende Perverbindungen nach Anspruch 1 und 2 in festen, pulverförmigen bis körnigen Oxydations-, Bleich-, Wasch- und Waschhilfsmitteln.
- 8) Verwendung von N,N'-diacylierten N,N'-Dialkyl- bzw. -Diaryl-schwefelsäurediamiden als Aktivatoren für anorganische, Aktiv-sauerstoff abspaltende Perverbindungen nach Anspruch 1 und 2 in gegebenenfalls Desinfektionsmittel enthaltenden flüssigen

009824/2030

BAD ORIGINAL

oder festen, pulverförmigen Oxydations-, Bleich-, Wasch- und Waschhilfsmitteln.

- 9) Anorganische, Aktivsauerstoff abspaltende Perverbindungen und Aktivator enthaltende Oxydations-, Bleich-, Wasch- und Waschhilfsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Aktivatoren N,N'-diacylierte N,N'-Dialkyl- bzw. -Diarylschwefelsäurediamide nach Anspruch 1 und 2 enthalten.

10) Oxydations-, Bleich-, Wasch- und Waschlilmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombination aus anorganischer, Aktivsauerstoff abgebender Perverbindung, Aktivator und ggf. Stabilisator für die Perverbindung 10 bis 100 % des Mittels ausmacht, wobei in Oxydations-, Bleich-, und Waschlilmitteln vorzugsweise mehr als 50 - 90 und insbesondere 55 - 75 und in Waschmitteln vorzugsweise 10 - 50, insbesondere 15 - 35 % dieser Kombination vorhanden ist.

11) Oxydations-, Bleich-, Wasch- und Waschlilmittel nach Anspruch 9 und 10 dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivatoren in einer Menge von 0,1 - 2, vorzugsweise von 0,5 - 1 Mol pro g-Atom Aktivsauerstoff vorhanden sind.

12) Oxydations-, Bleich-, Wasch- und Waschlilmittel nach Anspruch 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie in folgender Weise zusammengesetzt sind:

5 - 40, vorzugsweise 12 - 30 Gewichtsprozent Tenside bzw. Kombinationen von Tensiden, bestehend aus

0 - 100, vorzugsweise 25 - 65 Gewichtsprozent Tensiden vom Sulfonat- und/oder Sulfattyp,

0 - 100, vorzugsweise 5 - 40 Gewichtsprozent nichtionischen Tensiden,

0 - 100, vorzugsweise 10 - 50, Gewichtsprozent Seife,

0 - vorzugsweise 0,5 - 3 Gewichtsprozent Schaumstabilisatoren,

0 - 8, vorzugsweise 0,5 - 5 Gewichtsprozent Schaum-inhibitoren,

009824/2030

10 - 82 vorzugsweise 35 - 75 Gewichtsprozent Gerüstsubstanzen
wobei wenigstens ein Teil dieser Gerüstsubstanzen alkalisch reagiert und wobei die Menge der alkalisch bis neutral reagierenden Gerüstsubstanzen vorzugsweise das 0,5- bis 7fache und insbesondere das 1 - bis 5fache der gesamten Waschaktivsubstanz ausmacht,

10 - 50 vorzugsweise 15 - 35 Gewichtsprozent der erfindungsgemäßen Kombination aus Perverbindung, insbesondere Perborat und Aktivator sowie ggf. Stabilisatoren für die Perverbindung, wobei jedoch die Menge dieser Kombination vorzugsweise so groß ist, daß der Aktivsauerstoffgehalt des gesamten bleichenden Mittels 1 - 4, vorzugsweise 1,5 - 3,5 Gewichtsprozent beträgt,

0 - 15, vorzugsweise 2 - 12 Gewichtsprozent sonstige Waschmittelbestandteile, wie z.B. Schmutzträger, Aufheller, Enzyme, Parfum, Farbstoffe, Wasser.

- 13) N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetylschwefelsäurediamid
- 14) N,N'-Diäthyl-N,N'-diacetylschwefelsäurediamid
- 15) N,N'-Diäthyl-N,N'-dipropionylschwefelsäurediamid
- 16) N,N'-Di-(p-chlorphenyl)-N,N'-diacetylschwefelsäurediamid

H E N K E L & C I E. G.m.b.H.
ppa. IV.

(Dr. Frotscher) (Dr. Nagel)